

Prix Golley 1911 (1)

*unmarked*

Prix Golley

1911

E. G. Golley

Mémoire déposé pour le Prix Golléy - (1911)

Nouvelles recherches  
sur  
les Composés acétyléniques  
par  
M. Emile André  
préparateur à l'Ecole Supérieure  
de Pharmacie de Paris

1911



1

## Avant propos



M<sup>rs</sup> Nouren & Lagennee ont montré en 1906 (1) que la fonction éther sel - COOR et la fonction nitrite - EN conféraient à la triple liaison acétylénique - C $\equiv$ C -, lorsqu'elle se trouve dans leur voisinage la propriété de se combiner aux amines primaires & secondaires pour donner, dans le premier cas des amino-éthers sels éthyléniques  $\beta$  substitués et dans le deuxième cas des amino-nitrites éthyléniques  $\beta$  substitués.

Le groupement cétonique CO moins électronegatif que les précédents possède-t-il la même propriété? C'est cette question que sur les conseils de Monsieur le Professeur Nouren

(1) Bull. Soc. chim. (3) XXXV - 1179-1190.

Je me suis efforcé de résoudre

L'étude des cétones acétyléniques  
comporte naturellement elle des moyens  
pratiques de préparer ces corps. Les recher-  
ches de Nef (1) de Moureu & Delange (2)  
Moureu & Brachin (3) nous ont appris  
qu'on les obtient par deux méthodes  
différentes :

1<sup>re</sup> action des carbures acétyléniques sodés  
 $R-C \equiv CNa$  sur les chlorures d'acides  
 $R-COCl$ ;

2<sup>re</sup> action des mêmes carbures sodés sur  
les éthers sels  $R-COOCH_3$

Les carbures acétyléniques vrais, matière  
première de ces préparations, ne sont  
pas, eux mêmes, des corps d'un  
accès facile. Le point de départ de  
mes recherches devant donc ~~porter~~  
nécessairement porter sur les méthodes

(1) Liebig's Annalen cccviii - 1899 - p. 264-308

(2) Bull. soc. chim. [3] XXV 1901 p. 302-418

XXVII 1902 18 378

(3) " " " " [3] XXXI - 1903 - 343- XXXIII 131-142-147

de préparation de ces derniers composés  
L'ordre des chapitres du présent mémoire  
se trouve, de ce fait, comme imposé  
par la suite des opérations qui con-  
duisent à l'étude du sujet proposé.

Dans une première partie,  
j'étudierai la préparation du phényl-  
acétylène et des carbures acétylésiques mais  
en général.

La deuxième partie comportera l'étude  
de la transformation des carbures  
précités en cétones acétylésiques.

La troisième chapitre nous condui-  
ra à l'étude du sujet proposé: Réac-  
tions des animes secondaires & primaires  
sur les cétones acétylésiques.

L'étude particulière des combinaisons  
obtenues par réactions de ces deux séries  
de corps terminera le présent travail.

---

## I

Préparation du phénylacétylène  
et des carbures acétylésiques vrais.

Le principal carbure acétylésique que j'ai employé dans mes recherches est le phénylacétylène. La préparation en est relativement facile. En outre, le caractère nettement électro-négatif que lui confère le groupement  $\text{C}\equiv\text{CH}$ , placé au voisinage de sa triple liaison permet de le transformer très facilement en son dérivé 'iodé'  $\text{C}\equiv\text{CHI}$  et de passer de la préparation des cétones acétylésiques.

La méthode qui m'a servi à obtenir des quantités importantes de phénylacétylène est celle indiquée par Mouton & Delange (1). Je ne reviendrai pas sur les méthodes antérieures.

(1) Bull. Soc. Chim. (3) XXV 311

Annales de chimie & de physique 7<sup>e</sup> ser. XXV  
Février 1902

décrites par Morgan, Glaser, Nef, elles ont été l'objet d'une étude très détaillée de la part des deux auteurs précités. Le point de départ de la préparation est d'éthylbenzène  $C_6H_5-CH_2-CH_3$ . Daxens (1) l'a obtenu avec de très bons rendements en appliquant la méthode d'hydrogénation de Fabre & Tanderens à l'acétophénone. L'éthylbenzène est devenu, de ce fait, un carbure facile à préparer & d'un prix de revient relativement minime. M<sup>rs</sup> Kourou & Delange ont décrit avec beaucoup de soins le procédé de bromuration de ce carbure qui conduit au bromure de styrène  $C_6H_5-CHBr-CH_2Br$ , je n'y reviendrai pas. Elle consiste à faire arriver goutte à goutte la quantité théorique de brome dans le carbure maintenu

(1) Bull soc chim. [3] 33. 1905 p. 114

à une température voisine de son point d'ébullition.

Dans le but d'éliminer les composés bromés dans le noyau qui pourraient se former pendant cette opération, j'ai fait cristalliser dans l'alcool à 80° le produit brut obtenu. J'ai reconnu par la suite que cette pratique compliquée sans utilité la méthode et qu'elle peut même être nuisible. L'alcool réagit en effet sur le bromure d'hydrogène; j'ai retiré des eaux mères des quantités importantes d'un produit liquide à odeur d'orange que je n'ai pas encore étudié. J'ai vu même, dans des circonstances encore mal déterminées, le rendement en produit cristallisé s'abaisser jusqu'à 30% du produit brut.



L'action de la potasse en solution alcoolique sur le bromure de styrène conduit au phénylacétylène par perte de  $2HBr$ . Cette dernière partie de la préparation a été améliorée par Brachin<sup>1)</sup> qui a montré qu'il était possible de diminuer beaucoup la quantité de potasse et d'alcool sans nuire en rien au rendement qui était alors de 40% de la théorie.

J'ai été assez heureux pour relever ce chiffre jusqu'à 58% en apportant quelques modifications à cette dernière partie de la préparation. Voici, dans ses détails, le mode opératoire que j'ai suivi.

La quantité de bromure de styrène brut obtenue en faisant arriver goutte à goutte 1000 grs de brouse dans 350 grammes d'éthylbenzène

---

1) Brachin. Thèse de Doctorat de l'Université de Paris (Chimie) 1906

maintenu à d'ébullition à reflux,  
 est versée après avoir été fondue à la  
 chaleur du B.M., dans un matras  
 contenant une solution alcoolique  
 de potasse. La quantité de potasse  
 est calculée de façon à correspondre  
 à la quantité théoriquement néces-  
 saire à transformer la dérivé bromé  
 en phényl-acétylène augmentée de  
 5%.

On chauffe à reflux pendant trois  
 quarts d'heure. Après refroidissement  
 on filtre sur un tampon de coton  
 pour séparer le bromure de potassium  
 qui s'est formé et d'on reçoit le li-  
 quide filtré dans six à huit litres  
 d'eau acidulée par 1/10 de son volume  
 d'acide chlorhydrique pur ou concen-  
 tré. On épuise deux fois à l'éther.  
 La séparation de la couche étherée

est très rapide et absolument nette. Par l'emploi de l'eau simple on obtient au contraire une séparation lente et incomplète; un produit floconneux abondant vient se placer au niveau de la séparation des deux liquides & les maintient en émulsion.

Pour la suite des opérations, je n'ai rien changé à la recette de M. de Courmou & Delange. La solution étherée étant séchée, la distillation de l'éther laisse un liquide brun qu'on distille, à son tour, dans le vide en recueillant ce qui passe en dessous de 40° sous 12 mm de pression. On réunit les résidus de plusieurs opérations, et on les traite comme il a été dit pour le bromure de styrène en les considérant comme du styrène monobromé.

On renouvelle une troisième et dernière fois sur les nouveaux résidus la série des opérations. Finalement on fractionne le carbone brut obtenu en recueillant ce qui passe entre  $140^{\circ}$  et  $145^{\circ}$  à la pression ordinaire.

La simple modification qui consiste à verser dans l'eau acidulée le produit de la réaction de la potasse sur le bromure de styrène en abrégant l'opération suffit à relever le rendement de 46 à 100%. J'ai obtenu en partant de 1000 grs d'éthylbenzène 560 grs de phénylaccétylène bouillant à  $141-143^{\circ}$  sous 56% du poids de carbone initial et 58 à 59% du rendement théorique.

Postérieurement aux travaux de M. H. K. Delange, Straus,  
 (1) Liebigs Ann. CCCLXII 1905-1906

a repris l'étude de la préparation du  
phénylacétyleine

Éliminant l'emploi de  
l'éthylbaryte comme une matière  
première trop coûteuse et trop diffi-  
cile à préparer (1) cet auteur a repris  
la méthode proposée par Nef.

Le point de départ est  
l'acide cinnaïque. On chauffe  
le dibromure  $C_6H_5CHBr-CHBrCOOH$   
avec du carbonate de soude en  
solution aqueuse; il y a élimina-  
tion d'anhydride carbonique, forma-  
tion de bromure de sodium & produc-  
tion de styrène bromé  $C_6H_5CH=CHBr$ .  
Celui-ci traité à chaud par un  
poids de potasse en présence d'une  
proportion un peu moindre d'alcool  
absolu perd les éléments de l'acide

(1) On obtiendrait alors le composé par l'action du  
bromure d'éthyle sur le benzène en présence  
de chlorure d'aluminium anhydre. La prépara-  
tion, un peu longue n'avait cependant rien de pénible.

bromhydrique et il reste du phénylacet-  
styroné.

Kamen & Delange<sup>(1)</sup> ont trouvé que  
la méthode donnait des résultats incer-  
tains, le rendement variant de 37%  
à une proportion insignifiante.

Strauss a indiqué que le phénylacet-  
styroné fondu réagissait avec l'alcool  
en donnant l'éther oxyde mixte  
de phénylvinyle & d'éthyl; il a préci-  
sé les détails opératoires permettant  
d'éviter cet écueil et accuse pour  
le procédé un rendement de 61%.

Malheureusement le calcul est fait  
non pas à partir de l'acide cinna-  
mique, matière première réelle de  
la préparation, mais à partir du  
styrone broué, simple terme de  
passage, de telle sorte que nous n'avons  
pas de renseignements précis sur le

(1) Loc. citat. Kamen & Delange

valeur réelle de la méthode.

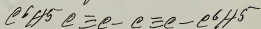
Le même auteur a proposé, d'autre part, une modification à la préparation du phénylacétylène indiquée par Hollemann (1) et qui consiste à décomposer par la chaleur l'acide phénylpropionique  $C_6H_5C\equiv C-CO_2H$ .

Strauts a constaté que le sel de cuivre de ce dernier acide, obtenu par double décomposition entre une solution de chlorure cuivrique et une solution de phénylpropionate de sodium, se décompose à  $400^\circ$  en donnant du phénylacétylène. Pratiquement, on sature par du bicarbonate de soude l'acide mis en suspension dans l'eau, on ajoute une solution de chlorure cuivrique, on porte à l'ébullition et on entraîne à la vapeur d'eau le carbure formé. Le rendement

(1) Berichte. TXX p. 3081

serait de 89% calculé à partir de l'acide phénylpropionique. Malheureusement ce dernier acide s'obtient lui-même avec assez de difficulté à partir de l'acide cinnausique, aussi Strauss indique-t-il qu'il est possible d'obtenir un produit incomplètement purifié.

J'ai repris la méthode en suivant avec soin les détails indiqués par l'auteur. Les rendements obtenus par moi ont été de 80% calculés à partir de l'acide cinnausique encore, le carbure obtenu était-il loin d'être pur. La réaction s'accompagne de la formation de diphenyl-diacylène.



ainsi que l'a signalé l'auteur. Le composé, entraîné par le carbure



qui lui donne naissance est difficile à en éliminer; et on élève le point d'ébullition.

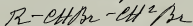
Avant de terminer ce qui a trait au phénylacétylène je signalerai que j'ai tenté d'appliquer à sa préparation d'emploi de l'amidure de sodiums. Kewenig & Desparmet (1) ont constaté que le bromure d'éthylène  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$  réagit sur le composé précédent ~~et~~ en fournissant un dégagement régulier d'acétylène, réaction qui est accompagnée de la formation de bromure de sodiums et d'ammoniaque. J'ai fait réagir de même l'amidure de sodiums sur le bromure de styrène  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$ . La réaction marche bien dans la même sens que avec le bromure d'éthylène mais elle

(1) Bull Soc chim [4] t. I 342.

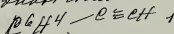
est beaucoup moins régulière. Il n'y a donc aucun intérêt à abandonner l'emploi de la potasse.

La préparation du phényle acétylène de Mowen & Delange m'a paru jusqu'ici, donner des résultats les meilleurs. Elle n'est malheureusement susceptible d'aucune généralisation; elle n'est applicable ni aux carbures aliphatiques ni aux carbures benzéniques homologues de l'éthylbenzène. La bromuration par substitution employée dans le procédé ne réussit que grâce à cette double particularité que le carbone  $C_6H_5-CH_2-CH_3$  possède une seule chaîne latérale et qu'elle est composée de deux atomes de carbone seulement. Dans tout autre <sup>cas</sup> il est impossible de régler l'action de

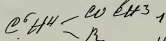
substitution du bromé de façon à  
obtenir un composé de la forme



Aussi, les <sup>carbones</sup> homologues du phényl-acé-  
tylène préparés jusqu'ici, méthyl-  
éthyl, isopropyl, phényl-acétylène  
para substitués



l'ont été par l'intermédiaire des  
méthylcétones correspondantes (1)

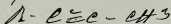


Le procédé consiste à traiter la cétone  
par  $PCl_5$  pour substituer une molé-  
cule de chlore  $Cl^2$  à un atome d'oxy-  
gène. Le dérivé chloré obtenu ~~est~~ traité  
sous pression par la potasse en solution  
alcoolique conduit au carbure acétylé  
nrique correspondant.

Cette méthode indiquée par Linschm

(1) Künckel & Gotsch - Künckel et Koritzky  
Berichte - C. 33 - 1900

pour les aldéhydes et appliquée par Friedel aux méthylcétone ne permet pas facilement l'obtention de quantités importantes de carbures acétyléniques vrais. Dans le cas le plus général, c'est à dire lorsque le groupement  $-CO-CH_3$  et  $-CH_2-CHO$  est précédé d'un ou plusieurs atomes de carbone n'appartenant pas à un groupement cyclique, elle se complique de la formation de carbures acétyléniques non saturés



(voir de carbures alléniques  $R-CH=C=CH_2$ )  
Enfin, les composés qui servent de matière première sont restés jusqu'à assez peu abordables.

L'aldéhyde heptylique ou enanthal que la décomposition pyrolytique de l'huile de ricin

Fournit assez aisément conduit par le procédé à l'heptène vraie ou acétylénique. En 1894, Desgrez<sup>en</sup> a modifié d'une façon très heureuse la préparation en substituant l'emploi de la potasse sèche sous la pression ordinaire à celui de la potasse en solution alcoolique agissant sous pression. Depuis lors l'heptène est resté un des rares carbures acétyléniques dont on puisse préparer assez facilement une quantité importante.

A quelques exceptions près, les carbures acétyléniques vrais sont restés jusqu'ici des curiosités de laboratoire. Il n'existe pas à vrai dire de méthode générale pratique pour les préparer.

Un procédé très séduisant, connu

serait à faire entrer dans les molécules organiques le groupement  $-C\equiv CH$  sont formés par l'intermédiaire de l'acétylène. Malgré les quelques tentatives faites dans ce but, les questions n'ont <sup>encore</sup> pas reçu jusqu'ici une consommation de solutions.

En 1898, Matignon, (1) en étudiant l'action de l'acétylène sur le sodium, a montré qu'on pouvait facilement préparer l'acétylène  $CH\equiv CH$  en faisant réagir sur le sodium fondu et chauffé à  $170^\circ$  le gaz acétylénique pur & sec.

L'action des iodures ou bromures d'alcoyl sur ce composé, ne conduirait-elle pas à l'obtention de carbures acétyléniques vrais? L'auteur avoue, fait qu'il poursuivrait ses recherches dans ce sens. On n'a paru depuis cette époque.

(1) Bull. soc. chim. (3) 19- 112-114.

J'ai repris, moi-même, la préparation de l'acétylure de sodium  $\text{CH}\equiv\text{CNa}$ .

La réaction marche bien dans le sens indiqué par Mattignors et l'on peut en quelques heures préparer une quantité importante de ce composé. Il ne réagit que très difficilement sur les iodures et bromures d'alcoyl.

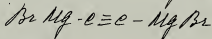
J'ai chauffé à reflux pendant 7 à 10 heures dans un petit matras, 4 gr 80 (1 molec) d'acétylure  $\text{CH}\equiv\text{CNa}$  avec 14 grs (1 molec) de bromure d'isobutyle et une part, et 17 grs (1 molec) d'iodure de ~~xxx~~propyle d'autre part. J'ai distillé l'éther halogéné, séparé par filtration du carbure métallique non attaqué. J'ai pu constater que les premières gouttes passées à la distillation précipitaient en fausse le chlorure cuivreux anhydre

noir et en blanc la solution alcoolique de nitrate d'argent. Je dois <sup>ajouter</sup> ~~dire~~ que pendant toute la durée du chauffage <sup>à reflux</sup> je n'ai observé aucun dégagement de gaz troublant ces deux réactifs. Les quantités de carbures acétyléniques formés m'ont paru tellement faibles que je n'ai pas poussé plus loin mes recherches. Peut-être, y aurait-il lieu de les reprendre en variant les conditions de réaction et en opérant sous pression. L'atome de sodium du composé  $\text{HC} \equiv \text{CNa}$  est peu mobile, la molécule dont il fait partie, ne paraît pas avoir la plasticité d'une molécule organique.

À ce point de vue, l'acétylène bromomagnésien  $\text{CH} \equiv \text{CBrMgBr}$  qu'un chimiste italien, Osido, aurait



préparé (1) en faisant passer à reflux  
un courant d'acétylène dans une solution  
éthérée de brouure de phénylmagnésien,  
serait sans doute préférable. L'auteur annonce  
que la préparation des homologues de l'acé-  
tylène par l'intermédiaire de ce nouveau  
composé. Il n'a pas confirmé, jusqu'ici,  
ses recherches. Je n'ai pas encore, pour  
ma part, tenté de les vérifier. Les  
chimistes qui ont, avant & après Odo,  
fait réagir l'acétylène sur les composés  
organomagnésiens de Grignard (Lodige,  
Noulet, Lespieux) ont obtenu le  
dérivé dibromomagnésien



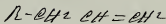
L'acétylène bromé,  $\text{CH} \equiv \text{CH Br}$  réagissant  
sur les organomagnésiens  $\text{R MgX}$  résou-  
draient peut-être la question; mais ce  
composé est un gaz s'enflammant  
à l'air et d'un maniement peu pratique.

Odo. Gaz. Chem. ital. t. 34 p. 439-436 1904

sans une réaction ou l'emploi de l'éther est nécessaire.

J'ai négligé de parler jusqu'ici d'une méthode de préparation des carbures acétyléniques vrais qui n'a encore reçu que peu d'applications; c'est le procédé classique de transformation d'un carbure éthylénique à double liaison terminale  $-CH=CH_2$  en son dérivé acétylénique  $-C\equiv CH$ . La fixation du brome se fait dans ce cas par addition. L'action de la potasse alcoolique sur le bromure d'alkyle obtenu conduit ensuite au carbure acétylénique. Jusqu'ici l'allylène & le dipropargyle  $CH_3-C\equiv CH$  et  $HC\equiv C-CH_2-CH_2-C\equiv CH$ , se préparent par ce procédé; les carbures éthyléniques  $R-CH=CH_2$  étant difficiles à obtenir.

Liffeneau a montré ~~en~~ <sup>en</sup> (1) que l'on  
pouvait facilement préparer l'allylben-  
zène en faisant réagir le bromure de  
phénylmagnésien sur le ~~iodure~~ ou  
le bromure d'allyle. J'ai tenté de  
généraliser cette méthode qui permettrait  
à partir d'<sup>des</sup> éthers halogénés  $RBr$  de  
passer au carbure allylique.



Je ne l'ai encore appliquée qu'à un  
seul cas, celui du ~~butyl~~ phénylbu-  
tylène  $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH=CH_2$

Ce carbure avait déjà été préparé, assez  
précisément d'ailleurs, par Aronheim (2)  
en 1874 en appliquant au mélange  
équimoléculaire de chlorure de benzyle  
et d'iodure d'allyle la méthode de conden-  
sation <sup>par le sodium</sup> de Fittig et Collins. La réaction  
est accompagnée de la formation  
de diallyle et de dibenzyle et de

(1) Liebig's Annalen t. 171 p. 219, 1874

(2) Bull. soc. chim. (2) t. 29 p. 1167

rendements sont mauvais.

J'ai préparé facilement le phényl-  
butylène par réaction de diiodure d'allyle  
sur le chlorure de benzylmagnésium.  
La réaction est très régulière, le rendement  
65% de la théorie. Le carbure obtenu  
bout à  $73-76^{\circ}$  sous 13 mm. et à  
 $176-178$  sous 758 mm. Ce dernier chiffre  
est conforme à celui indiqué par  
Fronkman.

Tous les carbures acétyléniques vrais  
cycliques, connus sont caractérisés par ce fait  
que le groupement fonctionnel  $-C \equiv CH$   
est directement rattaché au noyau. Aucun  
de ceux dont chez lesquels ce groupement  
serait séparé de la partie cyclique de  
la molécule par un ou plusieurs  
 $-CH_2-$  n'est encore connu. En prépa-  
ration d'une <sup>méthode de</sup> préparation facile de  
l'allylbenzène  $C_6H_5-CH_2-CH=CH_2$

et du phénylbutylène  $C^6H^5CH^2CH^2CH=CH_2$   
 j'ai tenté d'obtenir le phénylpropyne  
 et le phénylbutyne qui en dérivent (1)

Dans le cas de l'allylbén-  
 zène, la bromuration s'opère bien  
 normalement au sein du chloroforme,  
 mais l'action de la potasse alcoolique  
 ne conduit pas au phénylpropyne  
 vrai  $C^6H^5CH^2C\equiv CH$ . Le produit que  
 j'ai obtenu tout à la même tem-  
 pérature que le méthylphénylacétylène  
 $C^6H^5C\equiv C-CH_3$  déjà connu et ne  
 précipite pas la solution alcoolique  
 d'azotate d'argent. Je n'en ai pas  
 poursuivi autrement l'étude, sur  
 laquelle je me propose de revenir  
 ultérieurement.

On sait combien sont faciles les iso-  
 mérisations dans la série des dérivés de  
 l'allylbenzène. Il est vraisemblable que,  
 (1) E. Andrieu. Bull. Soc. Chim. [4] 2.9 p. 192 1911

dans ce cas comme dans d'autres, l'action de la potasse alcoolique a fait insérer près du noyau la liaison double ou triple entre carbones de la chaîne latérale.

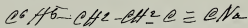
J'ai tenté également l'action de la potasse sèche en poudre et celle de l'anhydride de sodium sur le bromure d'allyldibenzyle. Je n'ai jusqu'ici obtenu aucun résultat positif.

J'ai été plus heureux dans la préparation du phénylbutyne vrai. J'ai opéré la bromuration du phénylbutylène au sein du chloroforme évaporé et dernier solvant dans le vide et traité à reflux par la potasse alcoolique le dérivé d'addition dibromé obtenu. Toutefois, j'ai pris soin de ne jamais employer un excès de solution alcoolique de potasse et de ne

pas prolonger l'ébullition à reflux au delà d'une heure.

On traite alors par l'eau, on épuise par l'éther, dessèche la solution étherée, évapore ce dissolvant. Le résidu est fractionné dans le vide. La première fraction passe entre 80 et 100° sous 12 mm; elle précipite abondamment le réactif de Fehal; le reste passe en majeure partie à 123-125 sous la même pression. Ce second produit souf. je n'ai pas poursuivi l'étude continue du brôme. C'est vraisemblablement la phényl butylène brômée  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$ . On renouveau sur lui le traitement à la potasse alcoolique en recommençant jusqu'à quatre à cinq fois la série des opérations précitées. Je suis parvenu ainsi à préparer, en partant de 100 grs

de phénylbutylène 50 grammes d'un  
liquide bouillant à  $79-81^{\circ}$  sous 12 mm.  
L'analyse de ce produit m'a montré  
qu'il n'était pas absolument pur.  
Pour le purifier, je l'ai transformé  
en son dérivé sodé.



En le traitant par la quantité théo-  
rique de sodium en fil très fin  
du sein de l'éther anhydre. L'atta-  
que est incomplète et beaucoup moins  
énergique que dans le cas du phényl-  
acétylène.

Le dérivé sodé obtenu a été séparé  
avec soin du sodium non attaqué  
et décomposé par l'eau légèrement  
charbonnée. Le carbure régénéré  
possède le même point d'ébullition  
que précédemment; toutefois, il ne  
peut contenir aucun des carbures



acétyléniques isomères  $C^6H^5CH^2C \equiv C-CH_3$   
 et  $C^6H^5C \equiv C-CH^2-CH_3$ . La purification  
 entraîne une perte de 50% environs.

Le phénylbutyne vrai est un liquide  
 incolore, bouillant à  $189-191^\circ$  sous  
 758 mm très réfringent, de densité  
 $0,9391$  à  $0^\circ$ . Son analyse m'a donné  
 les résultats suivants

H %	calculé 7,69	trouvé 7,84
C %	" 92,30	" 92,51

La combustion doit être conduite len-  
 tement et à température relativement  
 basse si l'on veut avoir tout le  
 carbone.

Les composés organomagnésiens  
 de Fuquard en donnant accès aux  
 carbures acétyléniques à double liaison  
 terminale semblent devoir permettre  
 de généraliser une méthode de  
 préparation des carbures acétyléniques

mais cette jusqu'ici, sans une ou deux exceptions près, un simple mode de formation.

J'espère pouvoir appliquer par la suite le procédé de préparation que j'ai indiqué pour le phénylbutyne à l'étude d'une série de nouveaux carbures acétyléniques

$$R-C \equiv C-H$$

Avant de terminer ce chapitre, je rappellerai qu'Arnsheim n'avait pu réussir en 1874 à transformer le phénylbutyne en un carbure acétylénique vrai. Le composé répondant à la formule  $C_6H_5C_{10}H_{10}$  qu'il a décrit ne précipitait pas le nitrate d'argent. L'action de la potasse alcoolique pratiquée sous pression provoquait probablement la migration de la triple liaison dans le corps de la chaîne latérale

## II

## Préparation de cétones acétyléniques.

On peut distinguer parmi les cétones acétyléniques deux classes principales de composés. Celles qui répondent à la formule générale  $R-C\equiv C-(CH_2)_n-CO-R'$  avec  $n \geq 1$  et celles qui ont pour formule  $R-C\equiv C-CO-R'$ . Les premières n'ont pas encore été étudiées. Les secondes ont fait l'objet des travaux de Nagel(1) Moureu & Delange(2), Moureu & Brachin(3). Moureu & Delange ont appliqué à la préparation de ces composés deux méthodes différentes:

1<sup>re</sup> action des carbures acétyléniques sodés  $R-C\equiv C-Na$  sur les chlorures d'acides  $R'COCl$

2<sup>re</sup> action des mêmes carbures sodés sur les

1 Liebig's Ann. t. cccviii 1899 - p. 264-328

2 Bull. Soc. Chim. LXXV. 1901. p. 302-418 LXXVII 1902. 186 373

3. w w. LXXXI 1904-1905. 343; LXXXIII. 1905 p. 131-142-144

Les éthers-sels -

C'est le premier de ces procédés que ces deux auteurs ont indiqué comme le meilleur.

Voici dans ~~les~~ détails la technique qui en ont indiquée :

Le carbure sodé est d'abord ~~de~~ ~~l'abond~~ obtenu par réaction du carbure acétylénique vrai sur le sodium en poudre mis en suspension dans de l'éther amylique. L'opération se fait à reflux à la température d'ébullition de l'éther. L'affa-  
me du métal est plus ou moins com-  
plète & rapide suivant la nature du carbure employé. Le phénylacétylène se transforme rapidement et complètement en son dérivé sodé, avec l'éthantylène ou au contraire, la réaction est lente à se produire & toujours incomplète. Le carbure sodé obtenu se présente, au sein de l'éther,

(alim.)

sous forme d'une bouillie blanche que  
l'on verse par petites quantités dans  
un léger excès de chlorure d'acide ~~divin~~  
également dans le même véhicule.  
Si le mélange s'épaissit, on le reprend  
dans l'eau glacée. D

Dès le premier contact des deux corps  
mis à réagir, on observe une brève-  
ment marquée qui s'accroît au fur  
et à mesure que la réaction se  
complète. Après 12 heures de repos,  
on met bouillir à reflux pendant 2 heu-  
res et l'on verse le tout dans l'eau  
acidulée par l'acide acétique. Le  
liquide étheré séparé de la solution  
aqueuse est traité avec une solution  
saturée de bicarbonate de potasse  
et séché sur le chlorure de calcium.  
Le résidu blanc épaissi, il reste  
un résidu liquide, brun foncé, qui

fractionne dans le vide. On recueille d'abord une proportion plus ou moins grande de carbure qui n'est pas entré en réaction; la cétone acétylénique passe ensuite, tandis qu'un abondant résidu goudronneux reste dans le ballon.

J'ai repris avec soin l'étude de la <sup>préparation</sup> méthode précédente en employant uniquement le phénylacétylène comme carbure acétylénique. J'ai constaté d'abord que l'emploi du sodium en poudre, toujours difficile à obtenir sous cette forme, n'est pas ~~est~~ nécessaire; j'ai employé d'abord le sodium en fil fin, puis en ruban, finalement, n'ayant pas de presse à sodium à ma disposition, j'ai employé le sodium en menus morceaux sans nuire aucunement à la préparation. L'attaque du

réaction est aussi complète. Bien qu'un peu plus lente.

J'ai remarqué également, que la température à laquelle on opère le mélange de la bouillie de carbone soûlé et de la solution de chlorure d'acide n'est pas indifférente. Il y a intérêt à l'abaisser aux environs de  $-20^{\circ}$  au moyen du mélange de glace et de sel marin. Si l'on maintient cette température pendant les premières heures, le brunissement est beaucoup moins marqué et les rendements sont, dans certains cas, assez sensiblement améliorés. Malgré tout, ils restent parfois fort médiocres. C'est ainsi que pour obtenir 6 à 7 gms de benzoylphénylacétylène  $C_6H_5C \equiv C-CO-C_6H_5$  par ce procédé, il faut employer 22 gms de phénylacétylène.

J'ai tenté, avec quelque succès, d'améliorer cette dernière préparation en substituant à l'emploi du chlorure de benzoyle celui du bromure, toutes les autres conditions restant les mêmes. La réaction est beaucoup plus régulière. La quantité de cétone obtenue à partir d'un même poids de carbone est environ trois fois plus grande.

Encouragé par ce résultat, j'ai remplacé dans cinq autres cas l'emploi des chlorures d'acides par celui des bromures. La substitution est presque toujours avantageuse.

Les acides qui m'ont servi à préparer les bromures d'acides sont les suivants: acides acétique, propionique, butyrique, caproïque & benzoïque que l'on trouve facilement dans le commerce et que l'on peut employer après une simple



purification. J'ai utilisé également l'acide iso valérique; le produit commercial étant un mélange d'isomères très difficiles à séparer, j'ai préparé synthétiquement cet acide. Grignard a indiqué en 1901 (1) que les composés organomagnésiques découverts par lui, réagissent sur le gaz carbonique pour donner des combinaisons instables que l'eau décompose pour donner avec formation d'acide carboxylés possédant un atome de carbone de plus que les molécules dont on est parti. L'auteur a appliqué cette réaction à la synthèse de l'acide acétique à partir de l'iodure de méthyl magnésien et à celle de l'acide <sup>nor</sup>caproïque à partir du bromure d'iso amyl. Il indique pour le dernier de ces corps un rendement de 55%. C'est par cette méthode que j'ai obtenu l'acide iso valérique pur  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ .

(1) Annales de la faculté des sciences de Lyon 1901

Voici les détails de l'opération:

Dans un ballon de deux litres et demi sec, fermé par un bouchon à deux trous, muni d'un réfrigérant à reflux et d'un tube à brome, on place 42 gr 50 de magnésium en tournure sèche à l'étuve et 300 cc d'éther anhydre. On dissout dans une quantité égale du même solvant 440 gr de bromure d'isobutyle sec passant à 91-94°. On fait arriver, par petites quantités cette solution sur le magnésium. L'attaque est lente à se produire, on doit l'accrocher avec un petit cristal d'iode; malgré ce tour de main, la réaction ne se déclare qu'après l'addition d'une certaine quantité de l'éther halogéné et doit être très surveillée au début car les emballements sont fréquents. On fait arriver graduellement le reste du bromure

d'isobutyle au fur & à mesure que la réaction se calme; vers la fin, il est bon de chauffer à reflux pour favoriser la combinaison.

Malgré qu'on fasse, il reste toujours une quantité appréciable de magnésium non dissous. Gignard a indiqué lui-même que le magnésium réagit sur l'éther butyrique dans deux sens différents: il fournit bien le dérivé  $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ , mais il agit en même temps comme agent de condensation en donnant du bromure de magnésium et du diisobutyle  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \quad \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ . La quantité de magnésium non dissous est proportionnelle à l'importance de cette deuxième réaction.

Lorsque l'attaque est terminée on remplace le tube à brome par un simple tube courbé plongeant jusqu'au fond du ballon. Ce tube est mis en relation avec une

appareil producteur de gaz carbonique sec  
 on maintient le courant gazeux passant  
 bulle à bulle pendant 12 heures, en chauffant  
 doucement pour maintenir l'éther  
 à l'ébullition. Vers la fin de l'opération  
 le mélange devient visqueux et par repos  
 dissimulé il se prend en une masse  
 pâteuse. On démonte alors l'appareil,  
 on place le ballon dans l'eau glacée  
 et on y jette avec précaution et par  
 petites quantités à la fois, 5 à 600 grs  
 de glace en menus morceaux. La combi-  
 naison magnésienne se décompose;  
 le contenu du ballon <sup>est</sup> constitué alors  
 par une émulsion d'hydrate de  
 magnésie, d'eau contenant du bromure  
 de magnésium dissous et d'éther tenant  
 en dissolution de l'acide isovalérique  
 et du diisobutyle; les fragments  
 de magnésium non attaqués restent

noyées dans toute la masse.

On verse cette mixture dans un litre et demi à deux litres d'eau additionnée de  $\frac{1}{10}$  d'acide chlorhydrique pur du commerce. Le magnésium et si la magnésie sont dissous, on sépare la solution éthérée surnageante, on épuise par deux agitations avec de l'éther le liquide aqueux. Les liqueurs éthérées réunies sont versées sur une solution diluée de soude qui s'empare de l'acide isovalérique; on laisse deux heures en contact avec agitation fréquente et l'on renouvelle le même traitement jusqu'à ce que la solution éthérée ne soit plus acide au tournesol. On acidule les liqueurs alcalines réunies par un excès d'acide chlorhydrique, épuise par une nouvelle série d'agitations avec de l'éther. Le liquide éthéré séché et privé de son solvant est soumis

à la distillation fractionnée.

240 grs de bromure d'isobutyle m'ont ainsi fourni 48 grs d'acide isovalérique passant entre 175 et 178 à la distillation, soit un rendement de 24%. J'ai vérifié que ce produit était bien exempt de pouvoir rotatoire.

La transformation des acides carboxyles  $R-COOH$  en bromures d'acides nécessite l'emploi du tribromure de phosphore  $PBr_3$ . J'ai employé des quantités assez importantes de ce corps.

La littérature chimique est assez pauvre en renseignements sur la préparation. Kékulé<sup>(1)</sup> indique de faire réagir la solution sulfocarbonique de Br sur la solution de phosphore dans le même liquide. Schenck<sup>(2)</sup> indique l'action du brome sec sur

Le phosphore rouge sans <sup>préposer</sup> ~~indiquer~~

(1) Liebig's Ann. 120-16-1864.

(2) Berichte 35 351-1902.

mon opératoire ~~propre~~. C'est cette dernière réaction que j'ai utilisée. Voici exactement la méthode que j'ai suivie:

150 grs de phosphore rouge desséchés dans de l'acide sulfurique sont placés dans un ballon de 1500 cc sec fermé par un bouchon à deux trous donnant passage l'un à un tube à brome, l'autre à un long tube droit de 8 à 10 millimètres de diamètre à l'extrémité duquel on dispose un tube de <sup>à</sup> chlorure de calcium. On place l'appareil sous une cloche à fort tirage et l'on fait arriver goutte à goutte 1000 grs de brome lèche sous l'acide sulfurique. La combinaison se produit avec flamme ce qui effraie d'abord un peu, mais le ballon ne tarde pas à se tapiser intérieurement de cristaux étoilés jaunes de pentabromure de phosphore.



qui masquent la vue de ce qui s'y  
 passe. Au bout de quelque temps, l'ailleur,  
 le tribromure formé baigne le phosphore  
 non encore combiné, le brome n'arrive  
 plus à son contact qu'au sein de ce  
 liquide et l'on ne voit plus apparaître  
 de flamme que pour une addition trop  
 brusque de l'halogène. Lorsque  
 tout le brome a été ajouté, on agite  
 pour mettre en contact le pentabromure  
 solide formé sur les parois supérieures  
 du ballon avec le phosphore restant  
 au fond et le transformer en tribromure.  
 Après refroidissement, on verse dans un  
 ballon à distiller et l'on rectifie le  
 liquide obtenu. Tout passe à 172-173  
 (non corrigé). L'opération faite avec  
 1000 grs de brome doit, théoriquement,  
 fournir environ 1100 grs de tribromure.  
 J'en ai obtenu sensiblement 700 grs,



la durée totale de la préparation ne dépasse pas 5 à 6 heures, distillation comprise.

La préparation des bromures d'acides ne présente aucune difficulté. Je prendrai l'une d'elles comme exemple, celle du bromure de propionyl.

J'ai employé: Acide propionique 180g, tribromure de phosphore 150 (théorie 135). L'appareil <sup>utilisé</sup> est le même que celui décrit pour le <sup>tribromure</sup> tribromure de phosphore. L'acide étant placé dans le ballon, on fait arriver lentement le bromure de phosphore par le tube à brome. La réaction est très régulière et se produit sans dégagement d'acide bromhydrique. On laisse en contact 12 heures, au bout de ce temps le liquide s'est séparé en deux couches. Au fond l'acide phosphoreux  $PO_2H_2$  sirupeux, au dessus le bromure

d'acide avec l'excès de tribromure de phosphore. On décante le liquide sur-nageant dans un ballon tubulé pour le soumettre à la distillation fractionnée.

J'ai retiré des quantités précédentes: 175 grs de bromure de propionyle passant à  $103-106^{\circ}$  point fixe  $105^{\circ}$  sous la pression ordinaire. Le rendement est de 85%. Il reste dans le ballon une certaine quantité de goudron.

Le bromure de butyryl s'obtient de la même façon avec des rendements sensiblement équivalents. Il bout à  $123-128^{\circ}$ .

Le bromure d'isovaléryle ne fournit plus que 45 à 75% de la quantité théorique. Le produit obtenu bout à  $146^{\circ}$ .

Pour préparer le bromure d'acétyle, j'ai employé la méthode indiquée par

Hanniot (1), qui consiste à faire arriver goutte à goutte le brome dans de l'acide acétique cristallisable contenant une certaine quantité de phosphore rouge. On obtient bien de cette façon le bromure d'acétyle, mais il se forme en même temps une quantité qui n'est pas négligeable d'acide acétique monobromé; la réaction ~~qui~~ s'accompagne d'un dégagement très marqué d'acide bromhydrique. Le bromure de phosphore agit plus régulièrement et doit donner des résultats meilleurs. Je n'ai pas encore eu l'occasion de l'employer dans une nouvelle préparation.

Le bromure de caproyle mérite une mention particulière. Ce corps n'aurait pas, à ma connaissance été obtenu auparavant. La préparation présente

(1) Ann. chim. et phys. [5] 17 - 183.

une difficulté en ce sens que son point d'ébullition,  $176^{\circ}$ , est très voisin de celui du tribromure de phosphore  $172-173^{\circ}$ . Il est nécessaire d'employer non plus un léger excès de ce composé, mais une quantité plutôt inférieure à celle qu'indique la théorie.

Voici la méthode que j'ai suivie :

45 grs de  $\text{P}$  tribromure de phosphore sont mélangés <sup>en une seule fois</sup> dans un ballon avec 60 grs (théorie 58 grs) d'acide caproïque bouillant entre  $203$  et  $206^{\circ}$ ; l'emploi du tube à brouse est inutile. Les deux corps réagissent très lentement l'un sur l'autre à la température ordinaire. On adapte sur le ballon un bouchon muni d'un long tube de verre et l'on maintient le mélange au bain-marie d'eau bouillante pendant environ 4 heures. Le dégagement de gaz bromhydrique se

beaucoup plus marqué que dans les opérations précédentes. Après refroidissement, on sépare par décantation l'acide phosphoreux du liquide qui ~~se~~ surna-ge et qui passe en grande partie entre  $175^{\circ}$  et  $178^{\circ}$  à la distillation.

Les quantités ci-dessus m'ont fourni 48 grs de produit bouillant à  $174-178^{\circ}$  (point fixe  $176,5^{\circ}$ ) et 20 grs passant de  $178$  à  $205^{\circ}$ . Il reste une quantité appréciable de goudron.

J'ai vérifié que le produit ne contenant pas de phosphore et que sa composition répond bien à celle du bromure de caproyle.

Trouvé %	C 39,96	H 9,16	Br 44,35
Calculé %	C 40,22	H 8,94	Br 44,69

Le bromure de caproyle se prépare facilement par la méthode indiquée par Chaisers (1) qui a le premier

(1) Berichte. t. 14. 2473.

obtenu ce composé. ~~Y a eu devant y a~~  
 quelques légères modifications:  
 j'ai employé: Acide benzoïque fondue et  
 pulvérisé 460 grs. Tribromure de phos-  
 phore 560 grs (théorie 350). On place les  
 deux corps dans un ballon fermé par  
 un bouchon muni d'un long tube  
 étiré. On chauffe le mélange au bain  
 d'huile à 120-130° jusqu'à ce qu'il  
 reste liquide par refroidissement;  
 résultat qui est obtenu au bout de  
 quatre ou cinq heures. La réaction est  
 très modérée et très régulière, il se dégage  
 fort peu d'acide bromhydrique. L'acide  
 phosphoreux se dépose grisâtre mais trans-  
 parent sur les parois du et au fond du  
 récipient. Le liquide est <sup>légèrement</sup> coloré  
 en jaune rougeâtre. On décante et on  
 rectifie à la pression ordinaire. Les  
 produits de tête constitués par un

mélange de  $PBr_3$  et chlorure de benzoyle passent entre  $180$  et  $210$ ; la majeure partie passe à  $236-239^\circ$ . C'est du brome de benzoyle sensiblement pur. Les produits de tête, rectifiés à nouveau fournissent une nouvelle quantité de brome d'acide.

J'ai obtenu en partant des quantités précédentes 4 logs de produit, encore les fractionnements n'ont ils pas été poussés jusqu'au bout. Celaient indiqués un rendement un peu moins élevé 4 logs pour 500 grs d'acide; il ne chauffe que fort peu de temps (un quart d'heure) et distille dans le vide sans séparer d'acide phosphoreux.

La proportion de tribromure de phosphore employé est trop élevée; d'excessif gêne la rectification. La préparation se est à reprendre avec la quantité théorique

de  $PBr^3$  augmentée seulement de 7.0.

La préparation des cétones acétyléniques avec les bromures d'acide ne diffère pas de celle déjà indiquée avec les chlorures. Je décrirai seulement l'une d'entre elles, les autres sont identiques à quelques variantes près que j'indiquerai pour chaque cas.

Préparation du Benzoylphénylacétylène  
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$ . —

Dans un ballon bien sec adapté à un réfrigérant à reflux on place : tout d'abord <sup>moins</sup> mordaux 4 gr 60 que l'on recouvre de 100 cc d'éther anhydre. On verse peu à peu sur le métal 22 gr de phénylacétylène (théorie 20 gr 8. L'attaque se produit à froid. Au bout de quelques heures lorsqu'elle est caluée on chauffe à reflux pendant une heure pour la rendre complète.



La bouillie de carbure sodé ainsi obtenue est mise à refroidir dans un mélange réfrigérant de glace et sel.

D'autre part, on dissout 38 grs (théorie 35 grs) de bromure de benzoyl dans 100 cc d'éther anhydre; la solution ~~rouge~~ est ~~à refroidir~~ placée dans un ballon sec est mise à refroidir dans le même mélange réfrigérant. Après 15 à 20 minutes on verse peu à peu le carbure sodé dans le bromure d'acide toujours maintenue à refroidir. Entre chaque addition on replace le carbure sodé dans son mélange réfrigérant. Lorsque le mélange est terminé on le maintient encore pendant 2 heures environ à la même température en agitant de temps en temps. On le laisse alors se réchauffer doucement, on l'adapte au réfrigérant à reflux et l'on chauffe à l'ébullition

pendant une durée égale. La coloration du produit de la réaction est à peine fauve. On l'additionne à ce moment de 1/2 g d'acide acétique pour détruire le composé insoluble complexe qui s'en forme. On verse alors le tout dans l'eau, on agite, toute trace de précipité disparaît. Une liqueur éthérée fauve clair surmonte un liquide aqueux incolore et légèrement trouble. On sépare les deux liquides et éprouve deux fois la solution aqueuse avec une petite quantité d'éther. Les liqueurs éthérées réunies sont agitées avec de la soude diluée aussi longtemps et autant de fois qu'il est nécessaire pour détruire complètement le bromure de benzoyle qui n'a pas réagi. On juge cette opération terminée lorsque les eaux

(4) Le précipité dont on constate l'existence ne paraît pas être du bromure de benzoyle. L'addition d'acide acétique en change notablement l'aspect. Peut-être se forme-t-il un dérivé de la forme  $R-C \begin{smallmatrix} ONR \\ \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{smallmatrix} C-C_6H_5$

de lavage alcalines ne laissent plus cristalliser l'acide benzoïque par saturation avec l'acide chlorhydrique. Cette précaution est indispensable si l'on veut avoir un produit exempt de bromure et d'acide benzoïque. Le liquide éthéré est alors distillé <sup>ché</sup> sur le chlorure de Calcium, on distille l'éther et fractionne le résidu dans le vide. On obtient 11 grs seulement de produit de tête passant avant 200° et contenant le phénylacétylène qui n'a pas réagi. On recueille ensuite 24 grs de produit bouillant à 200-205° qui se solidifie par refroidissement. C'est du benzoylphénylacétylène presque pur. qu'il suffit de faire recristalliser dans l'éther de pétrole. Il fond à +51°. On <sup>recueille</sup> ~~reçoit~~ maintenant assez abondamment dans le ballon. Le rendement est de 55 à 58% de la quantité théorique.

Peut être serait-il possible de l'améliorer encore. Le produit brut est susceptible de cristalliser par amorçage en une masse pâteuse. La purification par extraction et cristallisation en évitant de distiller ~~le produit~~ <sup>le tétramer</sup> la formation de polymères et donnerait sans doute des résultats quantitativement meilleurs; mais elle serait beaucoup plus longue et beaucoup plus laborieuse.

Avec ~~l'emploi de~~ <sup>En employant le</sup> chlorure de benzoyle cette préparation était celle qui donnait les résultats les moins satisfaisants. Si l'on substitue le bromure de benzoyle au chlorure elle est au contraire celle qui donne les résultats les meilleurs.

La préparation des <sup>autres</sup> tétrames acétyléniques dérivés du phénylacétylène ~~est~~ <sup>est</sup> ~~calculée~~ <sup>calculée</sup> sur la précédente. Ce sont:

Acétylphénylacétylène -  
Propionyl -

Butyrylphenylacétylène

Heptaleryl —————

Caproyl —————

Il importe cependant d'introduire une légère variante. Les chlorures et bromures d'acides <sup>gras</sup> sont beaucoup moins stables vis à vis de l'eau que le bromure de benzoyle. Le traitement à la toute pratique vers la fin de l'opération est remplacé par une simple agitation avec une solution de bicarbonate de potasse. Le reste de la préparation est identique. J'ai préparé à la fois par les bromures <sup>chlorures</sup> et les bromures d'acides chacune de ces esthères. D'une façon générale, le carbure acétylénique s'add' entre plus complètement en réaction avec les bromures. La quantité de carbure qui n'a pas réagi et qui passe en premier lieu à la distillation est plus faible, le brunissement est moins marqué,

La quantité de goudrons résiduelle est également moins grande. Les rendements ne sont pas améliorés dans les mêmes proportions pour chaque cas.

Pour l'acétylphénylacétylène ils ont passé de 35% (avec le chlorure) à 48 et 53% (avec le brome),

Pour le butyryl et l'isovalérylphénylacétylène j'ai obtenu avec 22 grs de carbone 12 grammes de cétones en employant le chlorure d'acide et 15 grs en employant le brome. Ce dernier chiffre représente un rendement de 45% environ.

Pour le propionylphénylacétylène l'amélioration est peu marquée, elle est nulle ~~il est~~ à peu près dans le cas du caproylphénylacétylène  
~~de la même~~ L'isovalérylphénylacétylène et le caproylphénylacétylène n'avaient

pas encore été préparés (1)

La première de ces deux cétones acétyléniques bout à 149-151 sous 12 mm. La seconde cristallise par refroidissement elle fond à +14-15° et bout à 170-172 sous 12 mm. Leur analyse m'a donné les résultats suivants :

	C%	H%
Valerylphénylacétylène -	84,12	7,90
Calculé -	83,87	7,52
Caproylphénylacétylène	84,45	8,24
Calculé -	84,00	8,00

Parmi les six cétones acétyléniques que j'ai préparées à partir du phénylacétylène cinq sont liquides à la température ordinaire. Voici leurs principales constantes physiques et leur réfraction molaire :

---

(1) E. André. Comptes Rendus L. 187. p 75.

Cétones	Formules brutes	Points d'ébulli- tion	Points de fusion	Densité à 20°	Indices de réfrac. à 20° (casse D)	Réfraction moléculaire		
						$\frac{n_D - 1}{n_D + 1} \times \frac{M}{d}$	valeur calculée	observation
Acétylphénylacétylène	$C^{10}H^{10}O$	122-124 (13 mm)	"	1,024(23°)	1,5728(23°)	45,79	43,145	2,645
Propionyl —	$C^{11}H^{10}O$	134-135 -13 mm	9°5-10°	1,007(23°)	1,5615(23°)	50,84	47,748	3,092
Butyryl —	$C^{12}H^{12}O$	145-146 (13 mm)	"	0,988(23°)	1,5525(23°)	55,62	52,350	3,270
Valéryl —	$C^{13}H^{14}O$	149-151 (16 mm)	"	0,969(20°)	1,5405(20°)	59,78	56,949	2,821
Caproyl —	$C^{14}H^{16}O$	170-172 (12 mm)	14-15°	0,965(20°)	1,5352(20°)	64,52	61,549	2,971

Les difficultés que j'ai éprouvées  
au début de ce travail à préparer le  
benzoylphénylacétylène m'ont fait essayer  
de l'obtenir par oxydation ménagée de  
l'alcool secondaire correspondant



le benzaldéhyde phénylacétylène que Rouven  
et Desmots<sup>(1)</sup> ont obtenu par condensation du  
benzaldéhyde avec le phénylacétylène sodé.  
J'ai utilisé dans ce but l'acide chromique  
en solution<sup>acétique</sup> et j'ai constaté que l'opération

(1) Bull. Soc. Chim. XXVII. p. 360 - 1866.



conduit bien au résultat cherché. (1)

Pratiquement, j'ai employé

Benzaldehyde phénylacétylène 4 gr 16 (2 m<sup>l</sup>ée)

Acide chromique 0 gr 66 (théorie 966)

Acide acétique cristallisable 15 gr.

On dissout chacun des deux corps dans la moitié de la quantité d'acide acétique et l'on verse peu à peu la solution chromique dans la solution de l'alcool acétylénique. On évite avec soin de laisser s'échauffer le mélange en le plongeant dans l'eau glacée et agitant jusqu'à ce que tout l'acide chromique soit vert. Lorsque la réaction s'est calmée, on chauffe au bain marie pendant une demi-heure et l'on verse le tout dans 200 cc d'eau. On éprouve à l'éther, agite le liquide étheré avec deux solutions de bicarbonate de potasse, sèche sur le chlorure de calcium, distille le solvant. Il reste un liquide jaune brun très visqueux qui cristallise.

(1) Comptes rendus l'Année 1871 p. 75

par amorçage avec un cristal de benzoyl-  
phénylacétylène. Le produit est essoré et mis  
à cristalliser dans l'éther de pétrole passant  
entre 30 et 60° à la distillation.

J'ai obtenu ainsi 2 gr 25 de benzoylphényl-  
acétylène fondant à 50°. Le liquide d'essorage  
traité de la même façon en fournirait  
très vraisemblablement une nouvelle  
quantité.

Les résultats obtenus avec le bromure  
de benzoyle n'ont empêché de poursuivre  
l'étude de cette réaction. Je compte l'ap-  
pliquer à d'autres alcools acétyléniques  
dont M. Roux & Desmots ont fait connaître  
une méthode régulière de préparation.

Le résultat que j'ai obtenu avec  
l'acide chromique en solution acétique est  
nettement différent de celui obtenu par  
J. Dupont (1) dans son intéressant travail  
sur les glycols acétyléniques  $R-CH(OH)-C \equiv C-CH(OH)-R'$

Par oxydation au moyen des permanganates  
de potasse. Cet auteur obtient des acides-  
alcool  $\alpha$ , la triple liaison étant rompue

---

### III

Action des amines primaires & secondaires  
sur les cétones acétyléniques. ~~~~

En possession d'une méthode de préparation assez avantageuse des cétones acétyléniques, j'ai pu aborder l'étude de leurs réactions sur les amines.

Si l'on met en contact, molécule à molécule une cétone acétylénique  $R-C\equiv C-CO-R'$  avec une amine primaire ou secondaire une réaction se déclare qui se manifeste par échauffement et coloration du mélange. On opère en faisant arriver goutte à goutte l'amine dans la cétone acétylénique, sans s'inquiéter d'aucun solvant quand elle dernière est liquide. Si elle est solide, (Benzoylphénylacétylène) on la dissout dans une petite quantité d'un solvant

(H. E. Aubé. Comptes Rendus tome 152 Février 1911)

appropriée: éther amylique ou éther de pétrole.

La température ne s'élève guère au dessus de  $40^{\circ}$ : la coloration et l'aspect du mélange permettent, à première vue de faire une distinction très nette entre la réaction produite par les amines primaires et celle produite par les amines secondaires.

Avec les amines primaires on observe, après l'arrivée des premières gouttes dans la cétone, que le mélange se trouble et laisse séparer des gouttelettes d'eau. La coloration, d'abord brune, s'accroît rapidement et devient le plus souvent complètement noire. Dans la plupart des cas, je n'ai pu, jusqu'ici, retirer aucun composé défini du mélange.

Avec les amines secondaires, on observe simplement une coloration

Crème, qui est d'autant moins marquée que  
 qu'on évite plus soigneusement de laisser  
 s'échauffer le mélange en le maintenant  
 dans la glace fondante et que les <sup>composés</sup> ~~produits~~  
 mis à réaction sont plus purs. Le produit  
 de la réaction est généralement visqueux,  
 plus ou moins coloré en brun, parfois il  
 cristallise spontanément après un temps  
 plus ou moins long.

Les amines que j'ai utili-  
 sées sont au nombre de neuf. La propyl-  
 amine, l'allylamine, la benzylamine,  
 la cyclohexylamine comme bases primai-  
 res, la diéthylamine, la dipropylamine,  
 la piperidine, la méthylamine et l'ethyl-  
 amine comme bases secondaires. J'ai  
 pu facilement me procurer la plupart  
 de ces diverses amines à l'état pur dans  
 le commerce. J'ai préparé moi-même  
 la benzylamine par l'élégante méthode

indiquée par Delépine (1) Elle m'a fourni d'excellents rendements. J'ai préparé également l'allylamine à partir de l'allyl-sévérol ~~ou~~ suivant le procédé indiqué par Gabriel & Eschenbach (2)

J'ai fait réagir ces diverses amines sur ~~et~~ six cétones acétyléniques dérivant toutes du phénylacétylène :

L'acétylphénylacétylène, le propionylphénylacétylène, le butyrylphénylacétylène, l'isovalerylphénylacétylène, le cyclopropylphénylacétylène et le benzoylphénylacétylène. Cette dernière cétone présente une aptitude réactionnelle beaucoup plus marquée que les cinq autres, particularité due sans doute à la présence de deux groupements  $\text{C}\equiv\text{C}$  encadrant la fonction cétone et la fonction acétylénique.

La réaction des neuf amines présentées sur six cétones acétyléniques devrait

(1) Bull. soc. chim. (3) 17. 294

(2) Berichte l. 30 - p. 1625

théoriquement conduire à l'obtention de  
54 combinaisons différentes. Mes essais ont  
porté sur environ 30 cas, j'ai pu obtenir  
jusqu'ici 12 produits cristallisés. J'ai déter-  
miné l'identité de neuf neuf d'entre eux  
Pour la commodité de l'exposition je les  
diviserai en deux groupes -

A. Cétones acétyléniques à amines primaires

B " " " à amines secondaires.

Quelle formule convient-il d'attribuer  
à ces composés ? L'analyse montre  
qu'ils proviennent de la combinaison  
molécule à molécule de l'urée & de  
la cétone acétylénique dont elles dérivent.

L'action des acides les dissout en  
β-dicétones et régénère l'urée, on  
doit donc les considérer comme des ami-  
no cétones éthyléniques β substituées





Amines primaires & cétones acétyléniques. —

Comme je l'ai déjà indiqué, la réaction s'effectue avec mise en liberté de fines gouttelettes d'eau qui troublent le mélange. Le produit obtenu noirait très vite et d'une façon intense. La benzylamine, la propylamine et l'allylamine réagissant sur les cétones de la forme  $C_6H_5-C \equiv C-CO-R$  ou  $R$  est un reste aliphatique ne m'ont fourni que des produits goudronneux dont je n'ai encore rien pu tirer.

La cyclohexylamine m'a donné des résultats différents. Cette base réagissant sur le propionyl et le butyrylphénylacétylénique m'a fourni dans chaque cas deux produits cristallins.

Cyclohexylamine-propionylphénylacétylénique  
 J'ai mis à réagir: propionylphénylacétylénique

3 grs 16 (2 moléc.) avec cyclohexylamine  
 2 grs (théorie 10r 98 2 moléc.) L'acune des  
 deux substances est pilée à part dans un  
 petit ballon. On place la cétone dans  
 un mélange réfrigérant de glace et  
 sel et l'on y fait arriver goutte à goutte  
 l'amine en agitant de temps en temps.  
 Le mélange se colore en jaune et devient  
 trouble, abandonné à lui même, la  
 coloration s'accroît sans cependant  
 devenir noire; après cinq à six jours on  
 y voit apparaître des cristaux qui ga-  
 gnent peu à peu toute la masse mais  
 qui restent saignés dans une liquide  
 brune très visqueuse. Lorsque les cristaux  
 ne semblent plus augmenter de vo-  
 lume, on casse le ballon et on les étro-  
 ve sur une étiquette poreuse; on les  
 met à se cristalliser dans l'éther de  
 pétrole bouillant jusqu'à 50°. Les

eaux mères évaporées laissent un résidu  
qu'onessore et fait recristalliser. On re-  
nouvelle ainsi cristallisations et essorages  
jusqu'à ce qu'on obtienne un produit  
blanc cristallisé en beaux prismes fondant  
à  $100^{\circ}$

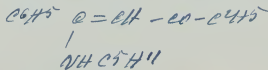
L'analyse m'a fourni les résultats suivants:

C% 79,00. H% 9,04 N% 5,50

Cette composition correspond à la com-  
binaison molécule à molécule des deux  
corps mis à réagir pour laquelle le  
calcul donne:

C% 79,38 H% 8,95 N% 5,45

J'ai attribué à ce corps la formule



J'ai donné plus haut les raisons  
qui militent en faveur de cette  
constitution.

Dans le but de récupérer

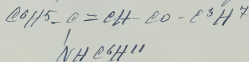
une certaine quantité de ce produit am-  
 rare, j'ai cassé ces mêmes morceaux  
 d'assiette poreuse qui m'avaient servi à  
 l'essorer et j'en ai épuisé les morceaux  
 par l'éther au moyen de l'appareil  
 Soxhlet. L'éther étant évaporé, j'ai imor-  
 cé le résidu avec un cristal du produit  
 purifié et j'ai en effet obtenu une  
 nouvelle quantité de cristaux; j'ai re-  
 marqué en même temps que les dernières  
 eaux mères laissaient séparer deux  
 composés différents. Après de nombreuses  
 cristallisations fractionnées je suis arri-  
 ver à séparer une petite quantité  
 (20-30 environ) d'un autre produit cristalli-  
 né en fines aiguilles et fondant à  
 148-150°. La quantité dont je dispose  
 ne m'a pas permis d'en pousser plus  
 loin l'étude je me contenterai donc,  
 provisoirement, d'en signaler l'existence.

Cyclohexylamine - butyrylphénylacétylène.

Le butyrylphénylacétylène réagissant sur la cyclohexylamine m'a donné des résultats tout à fait comparables. Le traitement est identiquement le même. J'ai obtenu également deux produits : l'un plus abondant fond à  $75^{\circ}$  et fournit à l'analyse les données suivantes.

	C%	H%	N%
liquide	79,46	9,25	5,34
solide	79,70	9,22	5,16

qui correspondent à la formule



Le deuxième produit que j'ai obtenu en quantité beaucoup moindre fond également à  $148-150^{\circ}$ .

Il est vraisemblable, que les autres cétones acétyléniques donneraient également des produits de condensation

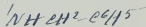
avec la cyclohexylamine; une réaction d'essai faite sur une petite quantité d'acétylphénylacétylène m'a donné une poudre cristalline que j'étudierai ultérieurement.

### Benzoylphénylacétylène et amines primaires

Cette estone soumise avec les amines primaires une réaction beaucoup plus régulière; comme elle est cristallisée on la dissout dans une petite quantité d'éther anhydre, la quantité d'amine à faire réagir est également dissoute dans le même solvant. Les deux solutions sont mélangées, on laisse évaporer l'éther à l'air libre et l'on obtient, le plus souvent, un résidu peu coloré d'aspect résineux qui malheureusement ne cristallise pas. On ne peut songer, pour les purifier, à distiller dans le vide de semblables corps; le benzoylphénylacétylène

lui-même, distille à 203° avec <sup>altéra</sup> ~~décompo~~  
<sub>10 mm</sub>  
~~sition~~. Je me bornerai donc à décrire  
 le seul de ces produits que j'ai obtenu  
 cristallisé c'est le

Benzylamine <sup>Benzyle</sup> et phénylacétylène.



Ce composé est très peu soluble dans l'éther,  
 on l'obtient presque pur du premier  
 coup. Si, en effet, on prend trois d'amor-  
 cer le mélange des solutions étherées de  
 acétone et d'amine, le produit de leur  
 combinaison précipite cristallisé au  
 fur et à mesure de sa formation. Pour  
 l'obtenir pur, on le fait recristalliser  
 dans l'alcool ou l'acétone. Il fond  
 à 100°

Analyse :	C	H	N
Calculé :	84,34	6,07	4,47
Trouvé :	84,32	6,07	4,66

En résumé, les amures primaires peuvent se combiner aux cétones acétyloxygénées de la forme  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}-\text{R}$  où R est un radical cyclique ou aliphatique; elles semblent réagir suivant deux produits. La mise en liberté d'eau que l'on constate avec les cétones ci-dessus à radical R aliphatique laisse supposer qu'il se forme une amine acétyloxygénée de formule

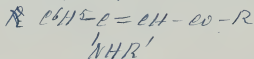


Ces combinaisons paraissent très instables et nous décomposent rapidement à l'air. Je n'ai encore pu en isoler aucune. En outre, une combinaison moléculaire à molécule peut se produire; elle porte sur la triple liaison et fournit une amure.

(1) J'ignore cependant si les deux produits décomposés observés dans la réaction de la cyclohexylamine sur le phényl et le butyrylphénylcarbyl ne correspondent pas à cette formule.



cétone éthylénique  $\beta$  substituée

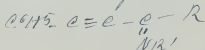


Avec la cyclohexylamine cette deuxième réaction prend le pas sur la première et l'on peut retirer du mélange l'aminocétone <sup>éthylénique</sup> formée.

Le benzoylphénylacétylène semble réagir uniquement suivant ce deuxième processus.

B. Amines secondaires & cétones acétyléniques

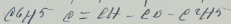
Les amines secondaires ne possédant pas le groupement  $\text{-NH}_2$  ne peuvent pas réagir sur les cétones acétyléniques dans le sens de la formation d'une imine



avec élimination d'une molécule d'eau. Il a été constaté qu'elles se comportent intégralement en fournissant des aminocétanes éthyléniques  $\beta$  substitués.

En opérant comme je l'ai indiqué plus haut, j'ai obtenu six composés cristallins dont j'ai pu déterminer l'identité. Trois d'entre eux dérivent de la diéthylamine; la dipropylamine, la pipéridine, et la méthylaniline m'ont fourni chacune un dérivé.

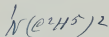
Diéthylamine-propionylphénylacétylène.



La préparation se fait par simple mélange des deux corps exactement pesés. On agite énergiquement le mélange de façon à éviter tout échauffement; on amorce avec des cristaux déjà obtenus et on verse sur assiette porcelaine et fait cristalliser plusieurs fois dans l'éther de pétrole léger. Le produit fond à  $45^\circ$  et bout à  $179-180$  sous 14 millimètres.

Analyse:	C	H	N
Calculé	77,92	9,09	6,06
trouvé	77,96	9,21	6,30

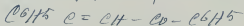
Diéthylamine Butyrylphénylacétylène.



Même préparation que le corps précédent  
Fond à 40°

Analyse	C	H	N
Calculé	78,37	9,38	5,71
trouvé	78,20	9,29	6,04

Diéthylamine Benzoylphénylacétylène.

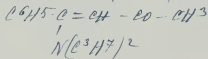


On dissout chacun des deux corps à faire  
réagir dans l'éther et on mélange les deux  
solutions. Le dissolvant étant évaporé,  
on amorce le résidu, essore et fait cristalliser  
dans l'éther de pétrole léger.

Fond à 65°

Analyse	C	H	N
Calculé	81,72	7,53	5,02
trouvé	81,97	7,52	5,15

Dipropylamine - acétylphénylacétylène.

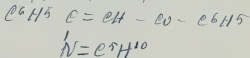


Même préparation. mélanger les deux corps  
en refroidissant.

Fond à 47°

Analyse	C	H	N
calculé	78,37	9,38	5,71
trouvé	78,61	9,47	5,92

Pipéridine - benzoylphénylacétylène -



se prépare comme le diéthylamine benzoylphénylacétylène

Fond à 81°

Analyse.	C	H	N
Calculé	82,46	7,22	4,81
trouvé	82,86	7,22	4,85

Le produit est légèrement coloré en fauve  
tous les efforts que j'ai pu faire pour le  
décolorer sont restés vains. Je crois,  
malgré tout qu'il faut attribuer la  
coloration à une trace d'impureté.

La piperidine est de toutes  
les amines que j'ai utilisées celle que  
l'on trouve dans le commerce au prix  
le plus avantageux. Cette raison  
m'a fait essayer de la combiner  
avec les six cétones acétyléniques que  
j'avais à ma disposition. Une com-  
binaison se produit dans chaque cas.  
Malgré tous mes efforts je n'ai pu en  
faire cristalliser d'autre que celle que  
je viens de décrire.

La distillation dans le vide indique cepen-  
dant que l'on a à faire à des produits  
sensiblement purs.

La combinaison avec le propionyl-  
acétylène

Sont à 202-204° sous 10 mm. A cette température le produit subit un commencement de pyrogénation et passe coloré en jaune brun. Cette coloration s'accroît avec le temps. La distillation dans l'hydrogène sous la même pression ne donne pas de résultats meilleurs.

La combinaison avec la butyrylphénylacétylène sont à 214-216° sous 14 millimètres.

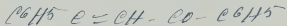
J'ai tenté de faire cristalliser ces corps par refroidissement. Abandonnés longtemps au froid en hiver, refroidis ~~ces~~ <sup>par</sup> moyens du chlorure de méthyle ils restent sirupeux. A la température d'ébullition de l'air liquide ils se solidifient en une masse vitreuse qui se liquéfie en revenant à la température ordinaire sans jamais cristalliser.

Elle sont très solubles dans tous les solvants usuels: acétone, alcool, benzène, éther, éther de pétrole, éther acétique, chloroforme, qui les cèdent toujours liquides par évaporation.

J'ai essayé également la précipitation fractionnée en ajoutant à leur dissolution alcoolique des quantités d'eau de plus en plus grande et recueillant chaque fois le précipité huileux obtenu. Tous mes efforts sont restés inutiles. La très grande difficulté que j'ai éprouvée pour obtenir les corps purs m'en a fait abandonner l'étude. Je les ai cependant utilisés pour préparer les  $\beta$ -dicétones par hydrolyse au moyen de l'acide oxalique, réaction qui fera l'objet du prochain chapitre.

Méthylaniline-benzoylphénylacétylène -

La méthylaniline base cependant peu  
énergique, se combine avec le benzoylsulfo-  
nylacétyleène pour former le composé



issuë de la combinaison de la  
même cétone avec la benzylaniline.

La réaction d'essai que j'ai tentée  
sur de petites quantités de chacun des  
deux corps m'a fourni après quelques  
jours des cristaux que j'ai pu obte-  
nir sensiblement incolores après recris-  
tallisation dans l'acétone. Toutes les  
préparations nouvelles que j'ai tentées  
m'ont fourni régulièrement ces produits  
colorés en jaune dont la teinte ne se  
modifie même pas par traitement au  
noir animal. Point de fusion,  $84^{\circ}$

Analyse.	C	H	N
Calculé	84,34	6,07	4,47
Trouvé	84,34	6,12	4,51



Ces résultats montrent que l'impureté  
qui colore le produit doit exister en  
quantité infime.

J'ai obtenu également trois autres  
combinaisons cristallisées d'amines  
primaires ou secondaires avec des  
cétones acétyléniques. Ce sont :  
Le diéthylamine caproylphénylacétylène  
Le cyclohexylamine acétylphénylacétylène  
L'éthylamine benzoylphénylacétylène.  
Leur étude est encore inachevée.  
D'autres <sup>réactions</sup> ~~études~~ abandonnées depuis  
deja longtemps à elles-mêmes  
pourraient peut-être des combinaisons  
cristallisées par la suite.

---

## IV

Hydrolyse des aminocétones éthyléniques  
 3 substituées par les acides. - Nouvelle  
 (1) méthode d'obtention des  $\beta$  dicétones

Les aminocétones éthyléniques  $\beta$  substituées que j'ai obtenues par combinaison des amines avec les cétones acétyléniques ne sont pas des molécules stables, l'amine n'est fixée que d'une façon imparfaite sur la triple liaison et s'en détache facilement sous l'influence de divers réactifs.

Vis à vis des acides, ces combinaisons se comportent de la même manière que les aminonitriles éthyléniques  $\beta$  substitués  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$  ou les amines  $\text{NR}'\text{R}''$

noethers. sels éthyléniques  $\beta$  substitués  $\text{R} \text{C} = \text{CH} - \text{COOR}'$  obtenus par  $\text{NR}'\text{R}''$   
 (1) Comptes rendus. Tome 152. Juin 1911.

Moureu & Laperne (1) avec les nitrides  
et les éthers-sels acétyléniques.

Sous l'influence des acides, en  
effet, l'amine fixée par la triple liaison  
acétylénique  $-C \equiv C-$  est détachée de sa  
combinaison, en même temps que les élé-  
ments de l'eau prennent la place qu'elle  
occupait. La fonction acétylénique est  
ainsi transformée en fonction céto-  
nique  $-CO-CH_2-$ . Naturellement,  
l'amine forme un sel avec l'acide  
employé.

Cette réaction qui constitue une  
méthode indirecte d'hydratation de la  
triple liaison acétylénique; applicable  
toute les fois que cette dernière est  
susceptible de fixer les amines. Dans  
le cas particulier des cétones acétyléniques  
elle permet d'obtenir les  $\beta$ -dicétones. On  
peut très facilement mettre en évidence

(1) loco citato.

la formation de ces combinaisons. Il suffit, pour cela, de dissoudre quelques centigrammes de l'aminocétone dans 5 à 10 cc d'alcool à 80° additionnés d'une goutte d'acide chlorhydrique et d'une goutte de perchlorure de fer. On voit apparaître aussitôt la coloration rouge caractéristique des sels ferrugineux des  $\beta$ -dicétones.

Si l'on emploie l'alcool à 95° la réaction se produit encore malgré la faiblesse de l'acidité du milieu, mais il est des cas où elle est moins nette. Les combinaisons de la cyclohexylamine avec le propionylphénylacétylène et le butyrylphénylacétylène, celles que fournit le benzoylphénylacétylène avec la diéthylamine, la piperidine et la benzylamine ne donnent pas de coloration rouge dès le début, peu à peu on voit apparaître une teinte rose qui disparaît

si l'on chauffe la solution ~~peu~~ réappa-  
rait par refroidissement. Malgré tout,  
la coloration est encore peu marquée  
même après 24 heures; L'addition d'une  
certaine quantité d'eau la rend aussitôt  
très intense.

Cette simple réaction montre donc  
que l'amine n'est pas aussi solidement  
fixée dans tous les cas. Quoiqu'il  
en soit, ~~dans~~ un milieu suffisamment  
aqueux, l'hydratation est des plus régu-  
lières; appliquée en grand elle permet  
d'obtenir les sels de cuivre des  $\beta$ -di-  
cétones dans un grand état de pureté.  
Bouven & Lazenec ont indiqué que  
le procédé de choix pour hydrater  
les nitriles et les éthers-sels préala-  
blement combinés aux amines, consis-  
tait à les faire dissoudre dans l'éther  
et à les faire réagir sur la quantité

Théorique d'acide oxalique en solution dans le même solvant additionné de  $\frac{1}{10}$  de son volume d'alcool à 90°. L'acide oxalique apporte avec lui deux molécules d'eau de cristallisation qui le rendent tout à fait apte à remplir le rôle d'agent d'hydratation.

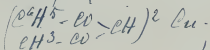
C'est cette méthode que j'ai appliquée aux amines cétones éthyléniques. Il n'est pas nécessaire d'employer celles-ci absolument pures : le produit brut, généralement coloré en brun que l'on obtient, que l'on obtient par action de l'amine sur la cétone acétylénique convient très bien pour cette préparation. J'ai traité par ce procédé cinq cétones acétyléniques combinées à la pipéridine, dans un sixième cas, (4-ovalérylphénylacétylène)

J'ai utilisé la diéthylamine.

Dès que les deux solutions sont en contact, il se forme un précipité cristallin d'oxalate d'aurine facile à caractériser par son point de fusion. Après deux heures de repos, on décante la solution éthérée. La distillation du solvant laisse un résidu légèrement coloré en jaune qu'on dissout dans quatre à cinq fois son volume d'alcool. L'addition d'une solution aqueuse d'acétate de cuivre à 5% légèrement ammoniacale sépare sous forme cristalline la combinaison  $(C_6H_5-CO-CH)_2Cu$  qu'une simple recristallisation dans l'alcool fournit à l'état de pureté.

J'ai obtenu par cette méthode six sels de cuivre :

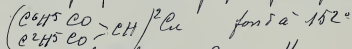
Sel cuprique de l'acétylacétophénone.



fond à 191-192°

Analyse:	C	H	Cu
calculé'	62,40	4,68	16,28
trouvé'	62,45	4,85	16,02

Sel cuprique de la propionylacétophénone



Analyse	C	H	Cu
calculé'	63,85	5,32	15,35
trouvé'	64,22	5,24	15,06

Sel cuprique de la butyrylacétophénone



Analyse	C	H	Cu
calculé'	65,23	5,89	14,38
trouvé'	64,82	6,06	14,09

Ce sel a déjà été décrit par Maurice L. Delange(1) qui l'a obtenu également à partir du butyrylphénylacétylène.

(1) Bull. soc. chim. (3) 125 p. 307



qu'ils ont hydraté par moyen de l'acide  
sulfurique

Sel cuprique de l'isovalerylacétophénone-



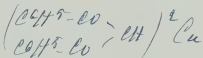
Analyse	C	H	Cu
calculé	66,45	6,39	13,63
trouvé	66,75	6,58	13,28

Sel cuprique de la caproylacétophénone



Analyse	C	H	Cu
calculé	67,53	6,87	12,86
trouvé	67,57	6,95	12,46

Sel de cuivre de la benzoylacétophénone



fond à 325° au bloc de Maquenne  
avec décomposition. Ce sel est pratiqui-  
ment insoluble dans tous les solvants usuels  
on l'obtient amorphe par le procédé

indiqué. Je n'ai pas réussi jusqu'ici à  
le faire cristalliser. L'analyse montre  
cependant que l'on a à faire à un  
produit ~~très~~ sensiblement pur

	C	H	Cu
Calculé	70,66	4,32	12,46
Trouvé	70,64	4,60	12,23

On peut extraire  
très facilement les 3-dicétones de  
leur combinaison cuprique. Il suffit,  
pour cela, de mettre cette dernière en  
suspension dans l'acide chlorhydrique  
étendu et d'agiter le mélange avec  
de l'éther; le cuivre reste dans la solu-  
tion aqueuse et la dicétone passe dans  
l'éther; la distillation de la liqueur  
éthérée séchée sur le chlorure de calcium  
fournit d'emblée un produit pur

J'ai obtenu ainsi les six B-di-  
cétones correspondant aux six sels de

## œuvre précédents

Noms	Formules	Points d'ébullition	Points de fusion
Acetylacétophénone	$C_8H_8CO-CH_2COCH_3$	"	$60^\circ$
Propionyl —	— $C_3H_7$	154.5 16 mm	"
Butyryl —	— $C_4H_9$	165-6 14 mm	"
Valéryl —	— $C_4H_9$	166-7 15 mm	"
Caproyl —	— $C_5H_{11}$	189-91 20 mm	$20^\circ$
Benzoyl —	— $C_6H_5$	"	$81^\circ$

Ces diverses  $\beta$ -dicétones étaient déjà connues. Claisen, Skyles<sup>(1)</sup> avaient préparé les quatre premières. Nouveu & Delange<sup>(2)</sup> avaient obtenu la caproylacétophénone en hydratant par l'acide sulfurique le benzoylanthrylène  $C_6H_5CO-C\equiv C-C_5H_{11}$ ; le caproyphénylacétylène  $C_6H_5C\equiv C-CO-C_5H_{11}$  isomère du benzoylanthrylène devrait conduire à la même  $\beta$ -dicétone. C'est en effet, ce que j'ai constaté. Nouveu & Delange

(1) Berzole. & v. 655 et 2.181

(2) Loc. citato

indiquent comme point d'ébullition pour  
ce corps  $185-186,5^{\circ}\text{mm}$ . Le chiffre que  
j'ai obtenu est conforme au précédent.  
J'ai constaté en outre que ce composé  
cristallise par refroidissement et fond  
ensuite à la température de  $20^{\circ}$

---

## V

Action de l'hydroxylamine et de l'hydrazine sur les aminocétones éthyléniques  $\beta$ -substitués. —

Une première précaution s'impose si l'on veut faire réagir sur les aminocétones éthyléniques  $\beta$ -substitués l'hydroxylamine ou l'hydrazine. L'emploi des réactifs courants, solutions aqueuses hydroalcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de soude, ou de sulfate d'hydrazine et d'acétate de soude présenterait un inconvénient grave. En effet, l'acidité du milieu qui va en augmentant au fur et à mesure que l'hydroxylamine ou l'hydrazine se consomment accélérerait la transformation de l'aminocétone éthylénique en  $\beta$ -dicétone de telle sorte que l'on se trouverait en présence d'une réaction déjà étudiée et dont les résultats sont



connus.

Il importe donc de se placer en milieu neutre ou alcalin. Je n'ai pas encore étudié l'action des alcalis sur les aminocétones  $\beta$ -substituées; cette action peut ne pas être nulle. Seul, l'emploi d'un réactif neutre permettra donc de tirer des conclusions se rapportant aux composés initialement mis en œuvre.

J'ai employé le mélange de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'oxyde de zinc ou <sup>celui</sup> de sulfate d'hydrogène et du même oxyde. Le premier de ces réactifs a déjà été préconisé par Caisson<sup>(1)</sup> pour la préparation des oximes.

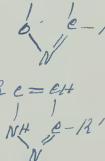
Les recherches qui font l'objet du présent chapitre sont encore en cours d'exécution. Je me contenterai, pour le moment, de signaler certains résultats déjà acquis qui doivent être

(1) Bull. Soc. Chim.: [3] t. 3 114. (1890)

et complétés par la suite.

Houven & Belange<sup>(1)</sup>, Houven & Brachin<sup>(2)</sup>  
ont montré que les cétones acétyléniques  
 $R-C\equiv C-CO-R'$  se comportent vis à vis  
de l'hydroxylamine et de l'hydrazine  
comme les  $\beta$ -dicétones  $R-CO-CH_2-CO-R'$

On obtient dans le premier cas des  
isoxazols  $R-C=CH$  et dans le  
deuxième  
cas des  
pyrazols  $R-C=CH$



Quelle modification apporte à cette  
réaction la fixation d'une amine sur  
la triple liaison  $-C\equiv C-$ ?

Plusieurs réactions paraissent théo-  
riquement possibles

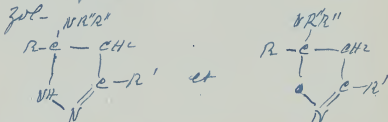
1) La fonction cétonique est transformée  
en fonction amine ou hydrazine sans que

(1) *Loco citato*

(2) *Bull. soc. chim.* (3) t. 31 p. 170 et 243

le groupement aminoéthylénique voisin  
est touché

2) L'oxime ou l'hydrazone formée se  
cyclise avec ouverture de la liaison éthylé-  
nique voisine en donnant un amino-  
pyrrolyl ou un amino pyrroloisoxa-  
zol.

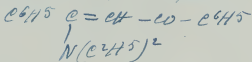


3) L'oxime ou l'hydrazone formée se  
cyclise avec ouverture de la double  
liaison éthylénique mais en même temps  
l'azote est déplacé de sa combinaison  
et l'on tombe sur des pyrrolys et isoxa-  
zols déjà préparés par Hauser & ses élèves

Les résultats que j'ai obtenus  
semblent indiquer que les deux dernières  
réactions se produisent simultanément.  
En tous cas la réaction est assez complexe



J'exposerai, à titre d'exemple l'action de  
d'hydroxylamine sur le diéthylamine-  
benzoylphénylacétylène



Dans un matras de 250 cc environ, on  
place:

Diéthylamine benzoylphénylacétylène 5 g 60  
(2 mols)  
qui sont dissous dans l'alcool 100 cc

D'autre part on fait dissoudre dans 10 cc  
d'eau distillée

Chlorhydrate d'hydroxylamine 2 g 90

On mélange les deux solutions et l'on  
ajoute: oxyde de zinc finement pulvé-  
risé 2 g 90. (Calculé 1,46)

On met à bouillir à reflux pendant dix  
heures, après quoi on distille la majeure  
partie de l'alcool; on verse le résidu  
dans un excès d'eau et l'on épuise  
4 à 5 fois à l'éther. Les liquides étherés

reusis laissent par évaporation des cristaux blancs fondant mal (entre  $135^{\circ}$  et  $190^{\circ}$ ) qui, examinés au microscope apparaissent comme non homogènes.

Le produit obtenu, repris par le benzène pur (exempt de thiophène) à l'ébullition, laisse un léger résidu pulvérulent insoluble dans ce liquide. Ce premier produit, chauffé dans un tube capillaire au bain d'acide sulfurique bouillant à  $190^{\circ}$  se décomposant. On observe, en effet, à cette température un violent dégagement gazeux qui projette le corps fondu jusqu'en haut du tube. La quantité obtenue est très faible (quelques centigrammes) elle ne m'a pas permis d'identifier ce composé.

La solution benzénique laisse déposer par refroidissement un produit cristallisé en fines lamelles brillantes fondant à  $162-164^{\circ}$ .

l'évaporation partielle de la benzène  
cause déposer une nouvelle quantité du  
même corps.

Les ~~seulement~~ deux mères abandonnent  
un nouveau produit cristallisé en fines  
aiguilles prismatiques qui, après deux  
à trois cristallisations, fond d'une façon  
invariable à  $139-140^{\circ}$ .

Ainsi donc, le benzène permet de séparer  
du produit de la réaction trois corps  
différents:

- 1) un corps à peu près insoluble fondant à  
 $170^{\circ}$  avec décomposition
- 2) un corps peu soluble à froid fondant à  
 $162-164^{\circ}$
- 3) un corps très soluble fondant à  $139-140^{\circ}$

L'identification de ces trois corps est  
encore trop peu avancée pour me  
permettre d'<sup>formuler</sup> ~~établir~~ des conclusions  
assez certaines.

D'autres réactions semblables opérées sur diverses amisosétones éthyléniques  $\beta$ -substitués m'ont également fourni des produits cristallins dont l'étude est en cours. Action de l'hydrazine sur le diéthylamine benzoylphénylacétylène. —

On opère comme ci-dessus en employant :  
 diéthylamine benzoylphénylacétylène 5,60  
 sulfate d'hydrazine 3gr. 20  
 (calculé 2gr. 50)

Alcool 100cc

Eau distillée 20cc

Oxyde de zinc 2gr.

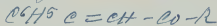
On chauffe à reflux dix heures. Le traitement est le même que dans le cas de l'hydroxylamine. On obtient un seul produit cristallisé en aiguilles feutrées fondant à  $203^{\circ}$ . Rouven & Brachm<sup>(1)</sup> ont indiqué que le diphenylpyrazol obtenu par réaction de l'hydrazine sur le benzoylphénylacétylène fond à  $199-200$

(1) loco citato.

Une identification plus complète me permettra de conclure si le produit que j'ai obtenu est le même.

Actiois de l'hydrogène sur  
les aminocétones éthyléniques  
 $\beta$ -substituées.

L'hydrogénation des aminocétones éthyléniques  $\beta$ -substituées



devrait conduire, théoriquement à  
trois séries de corps

1) aminocétones

2) aminoalcools éthyléniques  $\beta$ -substitués

3) aminoalcools

on ne connaît malheureusement pas  
de moyen d'hydrogéner à volonté telle ou

telle partie d'une molécule.

Les tentatives que j'ai faites ne m'ont encore donné que des résultats peu encourageants.

Le sodium agissant sur la solution alcoolique du corps à hydrogéner, l'amalgame de Na agissant dans les mêmes conditions détachent quantitativement l'amine de sa combinaison au point que l'on peut en opérer le dosage par distillation en la recevant dans une solution acide titrée.

L'emploi de l'amalgame d'aluminium m'a donné des résultats identiques. Bien que l'hydrogénation soit faite, cette fois, en milieu neutre.

Le produit extrait de la solution alcoolique après la réaction, sous mal, on en récupère fort peu, <sup>car</sup> il se résinifie en grande partie si on le

distillé dans le vide. Le produit initial étant d'un accès difficile, je n'ai pas poursuivi l'étude de cette réaction.

Il était, toutefois, intéressant de signaler que l'hydrogène détache les amides de leur combinaison avec les cétones acétyléniques.

Je compte tenter ultérieurement l'action de l'hydrogène en présence du noir de platine employé comme catalyseur d'après l'élégante méthode indiquée par Willstätter (1) et appliquée par Leobrunn (2) à la transformation des glycols acétyléniques  $R-CH(OH)-C \equiv C-CH(OH)-R$  en glycols saturés.

(1) Berchert Berchert XLI p. 1475 (1908)

(2) Bull. Soc. chim. Comptes rendus Tome 150 pag. 1761



